

**Electrolytes containing mixed fluorocarbon/hydrocarbon imide and methide salts**

**Patent number:** CN1290408  
**Publication date:** 2001-04-04  
**Inventor:** HAMROCK S J (US); PHAM P T (US)  
**Applicant:** MINNESOTA MINING & MFG (US)  
**Classification:**  
- international: **H01M6/18; H01M10/40; H01M6/18; H01M10/36; (IPC1-7): H01M6/18; H01M10/40**  
- european: H01M6/18C2; H01M10/40B  
**Application number:** CN19980813926 19980804  
**Priority number(s):** US19980047039 19980324

**Also published as:**

WO9949529 (A1)  
EP1066657 (A1)  
US6063522 (A1)  
CA2325505 (A1)  
CN1160817C (C)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for CN1290408

Abstract of corresponding document: **US6063522**

Battery electrolytes are described which include particular imide and methide conductive salts having mixed fluorocarbon and hydrocarbon groups. These salts exhibit excellent conductivity in electrolytes and are described as useful in electrochemical cells, such as lithium batteries.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl.<sup>7</sup>

H01M 6/18

H01M 10/40

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98813926.X

[43] 公开日 2001 年 4 月 4 日

[11] 公开号 CN 1290408A

[22] 申请日 1998.8.4 [21] 申请号 98813926.X  
[30] 优先权

[32] 1998.3.24 [33] US [31] 09/047,039

[86] 国际申请 PCT/US98/16114 1998.8.4

[87] 国际公布 WO99/49529 英 1999.9.30

[85] 进入国家阶段日期 2000.9.25

[71] 申请人 美国 3M 公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 S·J·哈姆罗克 P·T·帕姆

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所  
代理人 白益华

权利要求书 5 页 说明书 28 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 含有混合碳氟/碳氢的酰亚胺和甲基化物的盐的电解质

[57] 摘要

本发明涉及电池电解质,它包括带有碳氟和碳氢混合基团的特殊酰亚胺和甲基化物导电盐。这些盐在电解质中表现出优异的导电性,并被描述为可用于电化电池,例如蓄电池。

ISSN 1008-4274

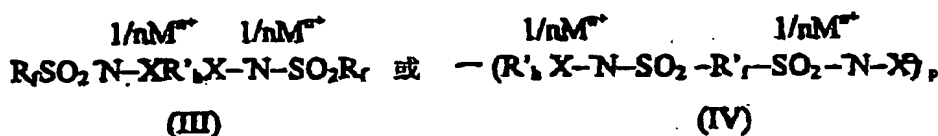
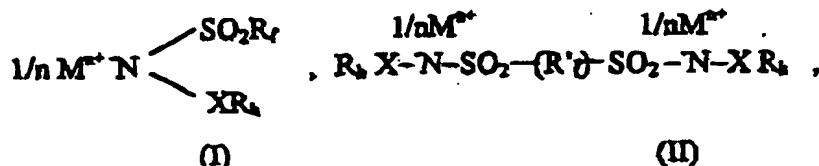
知识产权出版社出版

00.09.30

## 权 利 要 求 书

1. 电池电解质, 它含有:

(a) 下式的酰亚胺盐,



5

其中: X 是 SO<sub>2</sub> 或 C(O);

R<sub>f</sub> 是氟原子、具有 1-12 个碳原子的直链或支链非环状全氟烷基、或具有 3-12 个碳原子的环状全氟烷基, 其中全氟烷基被一个悬链线杂原子间隔或不被间隔;

10

R'<sub>f</sub> 是具有 1-12 个碳原子的直链或支链全氟亚烷基, 它可以含有一个环状部分, 而且被一个悬链线杂原子间隔或不被间隔;

R<sub>b</sub> 选自具有 2-18 个碳原子而且被一个悬链线杂原子间隔的直链或支链脂族基团、具有 4-18 个碳原子的直链或支链脂族或脂环族基团、取代或未取代的芳基和反应性基团;

15

R'<sub>b</sub> 是二价有机基团;

M<sup>n+</sup> 是 n 价阳离子; 和

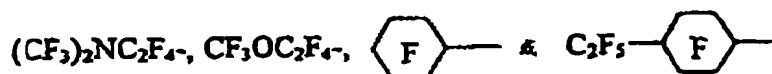
(b) 基质。

2. 如权利要求 1 所述的电解质, 其中所述的 M 是金属阳离子、铵阳离子或质子。

20

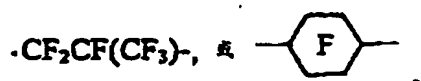
3. 如权利要求 1 所述的电解质, 其中所述的 R<sub>f</sub> 是具有 1-8 个碳原子的直链或支链非环状全氟烷基, 其中全氟烷基被一个选自氮、氧和硫的悬链线杂原子间隔或不被间隔。

4. 如权利要求 1 所述的电解质, 其中所述的 R<sub>f</sub> 是 CF<sub>3</sub>-、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>-、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>-、C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>-、



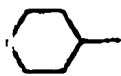
00.09.30

5. 如权利要求 1 所述的电解质, 其中所述的  $R'_f$  基团是  $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-(\text{CF}_2)_4-$ 、



6. 如权利要求 1 所述的电解质, 其中所述的  $R_b$  是具有 2-8 个碳原子的被一个选自氮、氧和硫的杂原子间隔的直链或支链脂族基团。

7. 如权利要求 1 所述的电解质, 其中所述的  $R_b$  是  $\text{C}_4\text{H}_9-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{13}-$ 、 $\text{C}_8\text{H}_{17}-$  或



8. 如权利要求 1 所述的电解质, 其中所述的  $R_b$  是  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$  或  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2-$ 。

9. 如权利要求 1 所述的电解质, 其中所述的  $R_b$  是苯基或被含 1-4 个碳原子的烷基、硝基、卤素、三氟甲基或氰基取代的苯基。

10. 如权利要求 1 所述的电解质, 其中所述的  $R_b$  是反应性基团, 它是可聚合的基团。

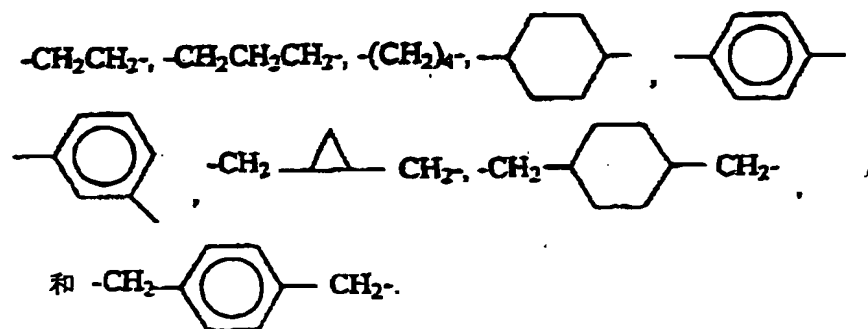
11. 如权利要求 10 所述的电解质, 其中所述的可聚合基团是不饱和烯烃基团、环氧基团、吡啶基或氮丙啶基。

12. 如权利要求 11 所述的电解质, 其中所述的不饱和烯烃基团选自乙烯基、烯丙基、乙烯基苄基、丙烯酰基和甲基丙烯酰基。

13. 如权利要求 1 所述的电解质, 其中所述的  $R_b$  为醇、胺、异氰酸酯或二-或三烷氧基甲硅烷基的反应性基团。

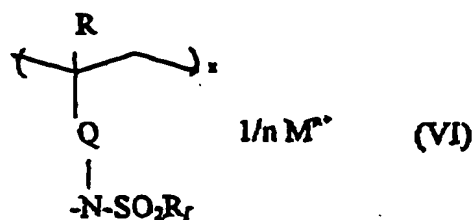
14. 如权利要求 1 所述的电解质, 其中所述的  $R'_b$  是亚烷基、环烷基亚烷基、亚芳基或芳基亚烷基。

15. 如权利要求 1 所述的电解质, 其中所述的  $R'_b$  是:



16. 如权利要求 1 所述的电解质, 它含有下式的聚合物盐:

00.09.30



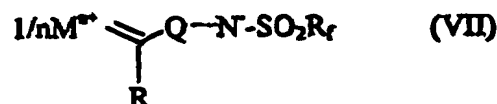
其中:

x 表示重复单元;

R 是氢或甲基、乙基、丙基或丁基;

5 Q 是  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2-$  或  $-\text{C}(\text{O})-$ 。

17. 如权利要求 1 所述的电解质, 它含有下式的盐:



其中:

R 是氢或甲基、乙基、丙基或丁基;

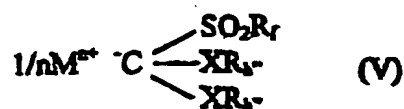
10 Q 是  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2-$  或  $-\text{C}(\text{O})-$ 。

18. 如权利要求 1 所述的电解质, 它还含有常规的导电盐。

19. 如权利要求 1 所述的电解质, 其中所述的基质内的盐的总浓度约为 0.1M-2.0M。

20. 电池电解质, 它含有:

15 (a) 下式的甲基化物的盐



其中:

X 是  $\text{SO}_2$  或  $\text{C}(\text{O})$ ;

20  $\text{R}_f$  是氟原子、具有 1-12 个碳原子的直链或支链的非环状全氟烷基、或具有 3-12 个碳原子的环状全氟烷基, 其中全氟烷基被一个悬链线杂原子间隔或不被间隔;

$\text{R}_h$  相同或不同, 是具有 1-18 个碳原子的直链或支链脂族基团; 具有 3-12 个碳原子的脂环族基团, 其中脂族或脂环族基团的碳链被一个悬链线杂原子间隔或不被间隔; 取代或未取代的芳族或芳烷基基团, 其中烷基具有 1-4 个



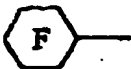
碳原子；反应性基团，或当结合在一起时， $R_n''$ 为 2 或 3 个碳原子的亚烷基，或在亚苯基的 1, 2 或 1, 3 位置上与 X 基团相连的亚苯基；

$M^{n+}$ 是 n 价的阳离子；和

(b) 基质。

5 21. 如权利要求 20 所述的电解质，其中所述的 M 是金属阳离子、铵阳离子或质子。

22. 如权利要求 20 所述的电解质，其中所述  $R_f$  是具有 1-8 个碳原子的直链或支链非环状全氟烷基，其中全氟烷基被一个选自氮、氧和硫的悬链线杂原子间隔或不被间隔。

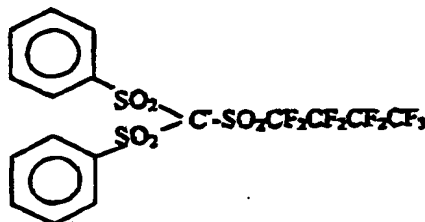
10 23. 如权利要求 20 所述的电解质，其中所述  $R_f$  是  $CF_3^-$ 、 $C_2F_5^-$ 、 $C_4F_9^-$ 、 $C_8F_{17}^-$ 、 $(CF_3)_2NC_2F_4^-$ 、 $CF_3OC_2F_4^-$ ，或 .

24. 如权利要求 20 所述的电解质，其中所述的  $R_n''$  是  $C_4H_9^-$ 、 $C_6H_{13}^-$  或  $C_8H_{17}^-$ 。

25. 如权利要求 20 所述的电解质，其中所述的  $R_n''$  是  $CH_3OCH_2CH_2^-$ 、 $CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2^-$  或  $(CH_3)_2NCH_2CH_2^-$ 。

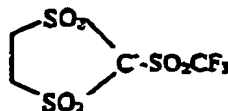
15 26. 如权利要求 18 所述的电解质，其中所述的  $R_n''$  是苯基，X 是  $SO_2$ 。

27. 如权利要求 26 所述的电解质，其中所述的酰亚胺盐具有式为：



的阴离子。

28. 如权利要求 20 所述的电解质，其中所述的酰亚胺盐具有式为：



20 的阴离子。

29. 如权利要求 20 所述的电解质，它还含有常规的导电盐。

30. 如权利要求 20 所述的电解质，其中所述的基质中的盐的总浓度约为 0.1-2.0M。

00:09:30

31. 一种电池，它含有：

至少一个阳极；至少一个阴极；和如权利要求 1 所述的电解质。

32. 一种电池，它含有：

至少一个阳极；至少一个阴极；和如权利要求 20 所述的电解质。



# 说明书

## 含有混合碳 氟/碳氢的 酰亚胺和甲基化物的盐的电解质

5

### 发明的领域

本发明涉及包含一些酰亚胺或甲基化物的导电盐的电解质，该酰亚胺或甲基化物的导电盐带有混合的含氟基团和碳氢基团，本发明也涉及这些盐和电解质在电化电池例如锂电池中的应用。

10

### 背景

工业上一直在寻找新盐，它能够在溶解或分散于其他材料中时，提供离子电导率。这种盐在与其他材料组合使用以形成电解质方面尤其有用，所述电解质在用于汽车、工业和消费者市场的高能密度、轻质、可重复充电的电源中可导电，例如电化电池和设置例如电池、燃料电池、电容器、大容量电容器和电致变色装置。

出现的这些许多电源都采用了锂离子电池技术，它需要使用由导电盐(一种或多种)组成的电解质，所述导电盐溶解或分散于基体材料中，例如非水溶剂(一种或多种)或聚合物(一种或多种)。所述电解质用作介质，其中离子导电在整个介质中于电极之间产生，由此在电池内部提供电荷平衡。

当然，新的电解质盐必须表现出特殊的化学和物理性能，可用于电化电池和装置中。最重要的是，该盐必须表现出优良的离子电导率，而且应当对热和电化学稳定。另外，该盐也必须在通常的电解质溶剂和/或聚合物中在高浓度下表现出优良的可溶性；它们应当对其他电池组分表现出惰性(例如不引起电极或集流器的溶蚀)；它们应当是相对无毒的；它们应当具有可接受的对环境的影响力；而且它们优选能以经济上可行的价格制成。在电池组的情形下(即可重复充电)，盐应当在室温和高温下表现出优良的循环性能，而且应当制成这样的电化电池，它能够操作并可将对安全的顾虑保持在最小范围内(例如由热失控引起的爆炸)。

目前，仅有少数电解质盐已知适用于锂离子电池，全部都是锂盐，而且





全部都有可确认的缺点。最常见的电解质的盐是  $\text{LiPF}_6$ ，它是一种无机盐，表现出优良电导率和耐溶蚀性，但对热和水解不稳定，可分解释放出对电池性能有害的氟离子。其他的可能用于锂电解质中的无机盐包括  $\text{LiAsF}_6$  (毒性)、 $\text{LiBF}_4$  (电导率较弱，对热和水解不稳定) 和  $\text{LiClO}_4$  (对热不稳定，可能爆炸)。

- 5 也有许多有机氟的锂盐，已知可用于电池电解质，但是这些盐每种都有其各自的缺点。类似  $\text{LiOS}_2\text{CF}_3$  和  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  的分子对热很稳定，但是在高伏特电池中会对铝集流体产生溶蚀。 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$  是对于应用于大多数商业规模的电化电池来说是太昂贵了，无法应用。

- 10 对于新型的电解质的盐有持续的需求，该盐能够在有用的电导率水平下起作用，对铝集流体显示出低溶蚀性，易于加工，并能够在合理的成本下制造。

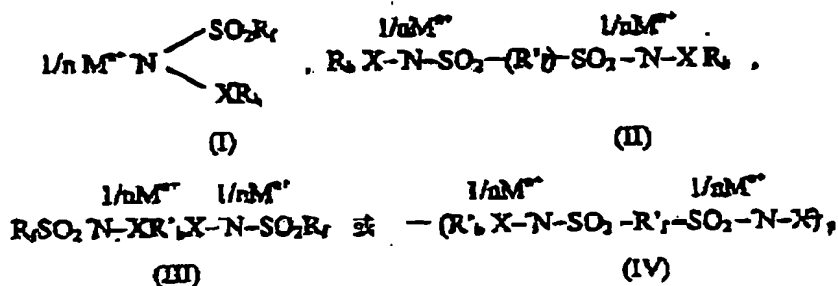
### 发明的概述

- 15 本发明发现了含有酰亚胺或甲基化物导电盐的电解质，所述酰亚胺或甲基化物导电盐带有混合的碳氟和碳氢基团，该电解质可代替目前使用的电解质，例如配位的金属卤化物阴离子的金属盐(例如  $\text{LiPF}_6$ )、全氟化磺酸盐、全氟化磺酰亚胺和全氟化磺酰甲基化物。通过用不昂贵的碳氢基团(HC)部份代替昂贵的全氟烷基基团(FC)，本发明的盐就能够制成较低的分子量，而且由此能够在电解质中以较低的重量浓度使用，形成预定摩尔浓度的溶液。虽然如此，
- 20 但是这些相对不昂贵的盐在电解质中表现出优良的电导率。

本发明可聚合的混合 FC/HC 酰亚胺和甲基化物盐能够用于液体和/或聚合物电解质，来提高电池的总效率。

因此，本发明的一个方面涉及电池电解质，它包括：

(a) 下式的酰亚胺盐：



其中：X 是  $\text{SO}_2$  或  $\text{C}(\text{O})$ ；



$R_f$  是氟原子、具有 1-12 个碳原子的直链或支链的非环状全氟烷基、或具有 3-12 个碳原子的环状全氟烷基，其中全氟烷基可以被一个或多个悬链线杂原子间隔；

5  $R'_f$  是具有 1-12 个碳原子的直链或支链全氟亚烷基，它可以含有一个环状部分，而且可以被一个或多个悬链线杂原子间隔；

$R_b$  选自具有 2-18 个碳原子而且被一个或多个悬链线杂原子间隔的直链或支链脂族基团、具有 4-18 个碳原子的直链或支链脂族或脂环族基团、取代或未取代的芳香基团和反应性基团。

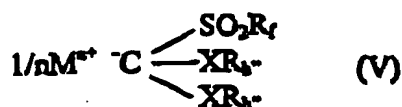
10  $R'_b$  是二价的有机基团，例如具有 2-8 个碳原子的亚烷基、环烷基亚烷基，其中在环烷基的两个位置上，亚烷基具有 1-4 个碳原子，即被 3-6 个碳原子的环烷基间隔的亚烷基、亚芳香基或芳香亚烷基，其中亚烷基在芳香基团的两个位置上具有 1-4 个碳原子，即亚烷基被芳香基例如苯基或萘基间隔，其中亚烷基可以被一个或多个悬链线杂原子间隔；

$M^{n+}$  是  $n$  价的阳离子；和

15 (b) 基质。

本发明的第二方面涉及电池电解质，它包括：

(a) 下式的磺酰甲基化物的盐



其中：

20

$X$  是  $SO_2$  或  $C(O)$ ；

$R_f$  是氟原子、具有 1-12 个碳原子的直链或支链的非环状全氟烷基、或具有 3-12 个碳原子的环状全氟烷基，其中全氟烷基可以被一个或多个悬链线杂原子间隔；

25  $R_b$  是相同或不同的，是具有 1-18 个碳原子的直链或支链脂族基团，具有 3-12 个碳原子的脂环族或脂环烷基基团，其中在脂族和脂环族两种基团内的碳链可被一个或多个悬链线杂原子间隔、取代或未取代的芳香或芳香烷基基团，其中离开脂环或芳香基团的烷基具有 1-4 个碳原子、反应性基团，而且当连在一起时， $R_b$  为 2 或 3 个碳原子的亚烷基，或在亚苯基的 1,2 或 1,3 位



置上与 X 基团相连的亚苯基；

$M^{n+}$  是 n 价的阳离子；和

(b) 基质

本发明的第三方面是电池电解质，它包括上述定义的酰亚胺或甲基化物  
5 盐中任一种与已知的导电盐在基质中的组合物。

本发明的第四方面是电池电解质，它包括至少一个阴极、至少一个阳极、  
分隔件和上述的电解质。

### 发明的详细说明

10 在整个说明书中使用的定义如下：

“电化装置”，包括所有的电能贮藏装置，包括电化电池（例如电池和燃料  
料电池）、电容器和电致变色装置。

“高分子材料”指均聚物、共聚物或其组合物，可以是交联的或未交联  
的和/或增塑的。

15 “凝胶”指在溶剂中膨胀的物理或化学交联的聚合物。

“基质”指介质（例如固体、液体、凝胶或增塑的聚合物），在其中电解质  
盐可以溶解或分散，形成离子导电的电解质。对于“锂离子电池”，基质  
是液体；对于“锂聚合物电池”，基质是聚合物、凝胶、增塑的聚合物、或  
可以是膜。

20 除非另有说明，规定的伏特指相对于  $Li/Li^+$  参考电极测得的正极电势差。

“全氟烷基”指烷基链，其中所有与碳连接的氢原子都被氟取代。

在式 I、III、V、VI 和 VIII 中出现的“ $R_f$ ”一词可以是氟原子或含有至少  
一个碳原子的单价氟化基团。当该基团在骨架链上含有多个碳原子时，这样  
的链可以是支链或环状的。碳原子的骨架链可以被杂原子间隔，例如二价氧  
25 或三价氮原子，其中每一个都只与碳原子连接，或六价的硫原子，其中每一  
个都可与碳、氟或氧原子连接，但是优选的是，当存在这样的杂原子时，这  
种骨架链对于每两个碳原子，含有不多于一个的所述杂原子。可以存在偶尔  
与碳原子相连的氢原子、溴原子或氯原子。然而，存在的话，对于每两个碳  
原子，优选的是它们的存在平均不超过一次。因此，非骨架的价键优选为碳-  
30 氟键。即  $R_f$  优选全氟化。

$R_f$  中的碳原子总数可以是变化的，例如 1-12 个，优选 1-8 个，更优选



1-4 个。在  $R_f$  是或含有环状结构时，这种结构优选为 5 或 6 元环，其中一元或两元可以是所述的杂原子，例如氧和/或氮。

“直链或支链脂族基团”指烃基，其形式或为直链或为支链，在该情形下，含有 1-18 个碳原子，或者另有规定。优选的实施方式包括含有 1-8 个碳原子的直链或支链烷基。

“脂肪环基团”是含有 3-12 个碳原子的环状基团，而且指饱和的环基团。因此，该基团包括例如环丙基、环丁基、环戊基、环己基等。

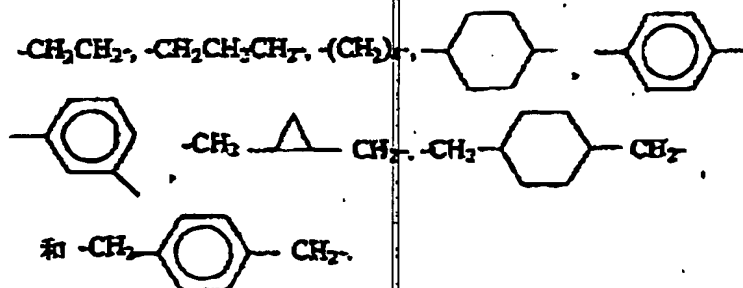
“取代或未取代的芳香基团”优选指未取代的苯基或萘基或被熟知的苯基取代基取代的苯基或萘基，例如 1-4 碳原子的烷基、硝基、卤、三氟甲基或氰基。苯基也可以被下面定义的“反应性基团”取代。特别优选的芳香基团包括  $C_6H_5-$ 、对- $CH_3C_6H_4-$ 、对- $O_2NC_6H_4-$ 、对- $FC_6H_4-$ 、 $(CF_3)_2C_6H_3-$  和对- $NCC_6H_4-$ 。

“反应性基团”一词包括能够与其自身或与其他基团反应的任何基团。例如式 I、II 和 V 中的  $R_b$  和  $R_b'$  可以含有可聚合基团，例如不饱和烯键（例如丙烯酸酯或烯丙基）、环氧基团、和异氰酸酯基团等，它们可使酰亚胺或甲基化物盐与其他反应性化合物反应，包括同样的盐的其他分子或不同的反应性的或可聚合化合物的分子，通过接枝或聚合（阳离子、阴离子或自由基机理）进行反应，形成均聚物或共聚物。这样的均聚物或共聚物材料，尤其作为单离子导体，可用于电解质。合适的反应性基团可选自含有不饱和烯烃的基团（例如乙烯基、烯丙基、乙烯基苄基、丙烯酰基或甲基丙烯酰基）或选自含有反应性杂环结构（例如环氧乙烷（环氧）、氧杂环丁烷、吡丁啉或氮丙啉基团）。合适的反应基团也可以是醇、胺、异氰酸酯或二-或三烷氧基甲硅烷基。当反应性基团会干扰制备所要求的酰亚胺或甲基化物的反应时，反应性基团可以用与它可逆地结合的反应物保护。例如，双键可以作为二卤衍生物受到保护，随后脱卤。 $R_b$  和  $R_b'$  中合适的反应性基团的例子包括  $CH_2=CH-$ 、 $CH_2=CHCH_2-$ 、 $CH_2=C(CH_3)-$ 、 $CH_2=CHC(O)OCH_2CH_2-$ 、 $CH_2=CH-C_6H_4-$ 、 $CH_2=C(CH_3)C(O)OCH_2CH_2-$ 、 $c-C_6H_3O-CH_2-$ （缩水甘油基）、 $HOCH_2CH(OH)CH_2-$ 、 $CH_3C\equiv CCH_2-$ 、 $OCN-C_6H_4-$ 、 $c-C_2H_5NH-CH_2-$ （氮丙啉基（aziridyl））、 $(CH_3O)_3-Si-C_3H_6-$ 、 $(CH_3O)_2(CH_3)SiC_3H_6-$ 、 $HOCH_2CH_2-$  和  $H_2NCH_2CH_2-$ 。

在式 III 和 IV 中出现的  $R_b'$  一词包括无氟的二价有机基团，例如具有 2-8 个碳原子的亚烷基、环烷基亚烷基，其中在环烷基的两个位置上，亚烷基具有 1-4 个碳原子，即被 3-6 个碳原子的环烷基间隔的亚烷基、亚芳香基或芳香

00.09.30

亚烷基，其中亚烷基在芳香基团的两个位置上具有 1-4 个碳原子，即亚烷基被芳香基例如苯基或萘基间隔，其中亚烷基可以被一个或多个悬链线杂原子间隔。芳香环上的取代基可以是上述定义的取代基。合适的无氟二价有机基团的例子包括：



5

“悬链线杂原子”指内部的杂原子，例如连接在碳原子之间的氮、氧或硫。优选的杂原子是氮或氧。这些杂原子可以隔断脂族或脂环族烃的链。

“全氟亚烷基”指直链或支链的二价有机全氟基团。优选的全氟亚烷基是全氟亚乙基、全氟亚丙基、和全氟亚丁基。全氟亚烷基也可以被如上所述的悬链线杂原子间隔。

“亚烷基”指直链或支链二价有机基团。优选的亚烷基是亚乙基或亚丙基，而且两端可与其他基团或原子连接，形成长链或环。

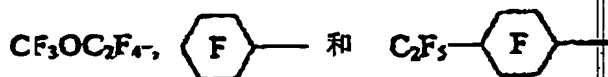
对于用于本发明的盐，合适的阳离子  $M^{n+}$  包括碱金属阳离子（例如  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  和  $\text{Cs}^+$ ）、碱土金属阳离子（例如  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  和  $\text{Ba}^{2+}$ ）、第 IIIA 族金属的阳离子（例如  $\text{Al}^{3+}$ ）、过渡金属阳离子（例如  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$ ）、稀土金属阳离子（例如  $\text{Ce}^{4+}$  和  $\text{La}^{3+}$ ）、四烷基铵阳离子（即  $\text{R}_4\text{N}^+$ ）、三烷基铵阳离子（即  $\text{R}_3\text{NH}^+$ ）（这里  $\text{R}_3$  和  $\text{R}_4$  是含有 1-4 个碳原子的烷基）和质子（即  $\text{H}^+$ ）。阳离子优选是碱金属阳离子，最优选是锂阳离子。

20

### 酰亚胺盐

关于本发明的酰亚胺电解质盐，下面的定义尤其适用：


在式 I 中，优选的  $\text{R}_f$  基团包括  $\text{CF}_3-$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5-$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9-$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{NC}_2\text{F}_4-$ 、



在式 II 中，优选的  $\text{R}'_f$  基团包括  $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-(\text{CF}_2)_4-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$  和：

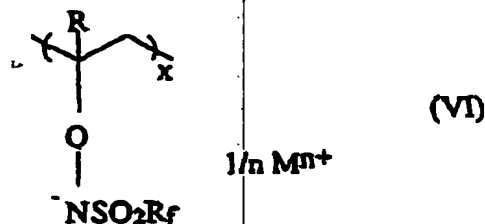
00.09.30



在式I或式II中, 合适的含有至少4个碳原子的取代或未取代脂族  $R_h$  基团包括  $C_4H_9-$ 、 $C_6H_{13}-$ 、 $C_8H_{17}-$ 和: .

在式I或式II中, 合适的含有一个或多个悬链线杂原子的取代或未取代脂族  $R_h$  基团优选具有 2-8 个碳原子, 而且包括例如  $CH_3OCH_2CH_2-$ 、 $CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2-$ 和  $(CH_3)_2NCH_2CH_2-$ 。

尤其对于本发明的酰亚胺盐, 这些盐的优选实施方式包括式VI的聚合物盐:



10 其中:

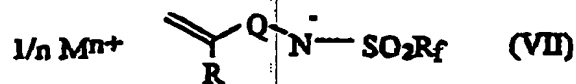
x 表示重复单元;

R 是氢、甲基、乙基、丙基或丁基;

Q 是二价连接基团, 它优选为  $-C_6H_4SO_2-$ 或  $-C(O)-$ ; 和

$R_f$ 、M 和 n 的定义同式I中的。

15 本发明的另一个优选实施方式中, 酰亚胺盐包括式VII的盐:



其中:

Q 是二价连接基团, 它优选为  $-C_6H_4SO_2-$ 或  $-C(O)-$ ;

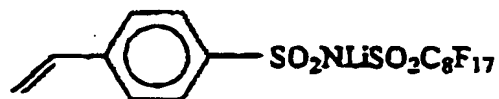
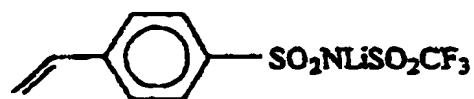
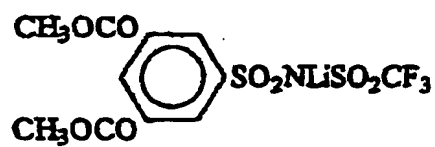
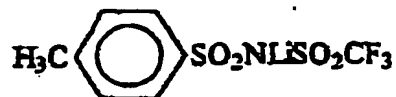
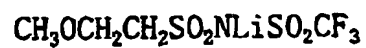
R 是氢、甲基、乙基、丙基或丁基;

20  $R_f$ 、M 和 n 的定义同式I中的。

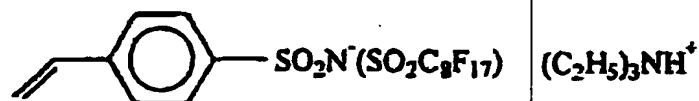
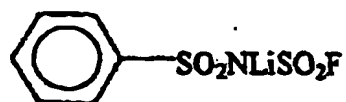
尤其适于本发明的酰亚胺盐的例子包括但不限于:



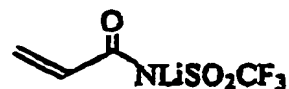
00.09.30



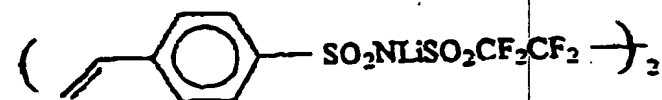
00.09.30



5

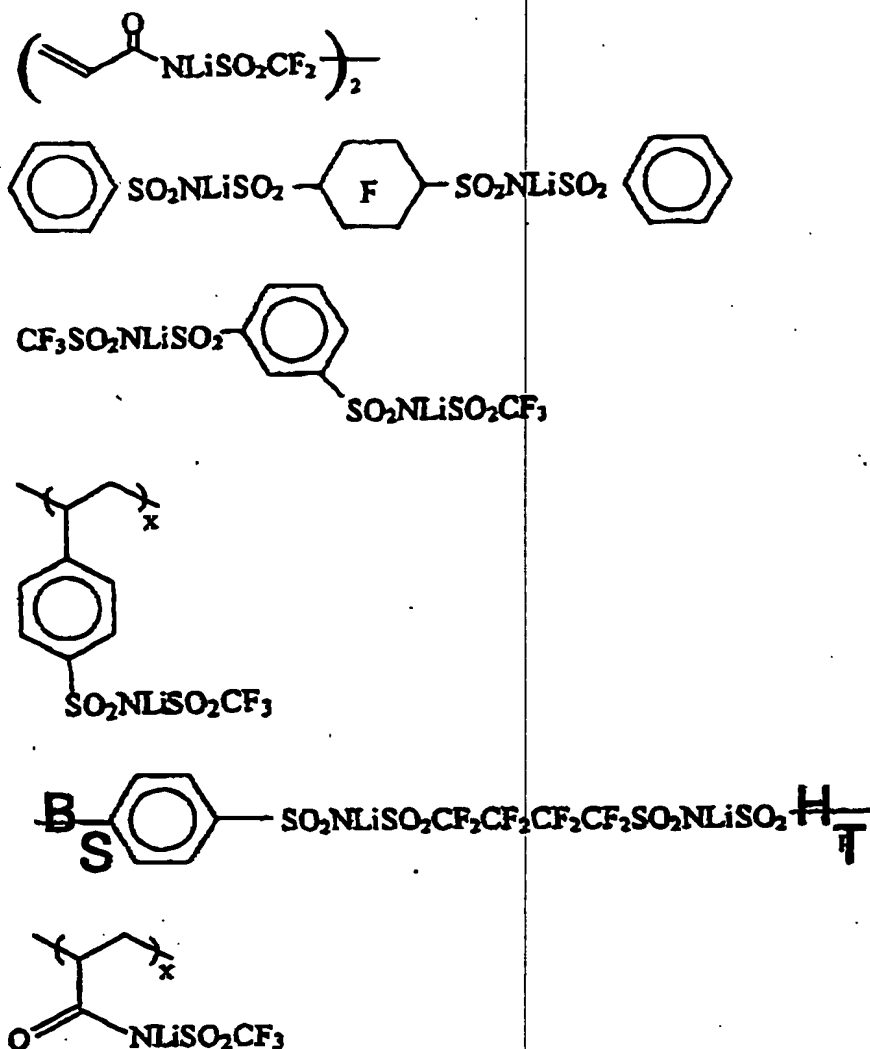


10





00.09.30

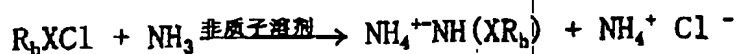


总的来说，本发明的酰亚胺盐能够这样容易地制得：碳氟磺酰卤化物或碳氢磺酰或羰基卤化物与氨反应，然后所形成的酰胺分别与碳氢磺酰或羰基卤化物或碳氟磺酰卤化物反应，制成所要求的酰亚胺。两步法反应可遵循下面图解反应式中的任一个进行：

图解 1



图解 2





这些反应的图解在美国专利 No. 5, 514, 493 和 5, 652, 072 中都有描述。

酰胺和酰亚胺反应一般在非质子溶剂中进行，优选在极性非质子溶剂例如乙腈、四氢呋喃 (THF)、乙醚或二甲基亚砷中进行，加摩尔过量叔胺例如三乙胺或吡啶，以消耗所产生的氢卤酸，由此使反应进行到底。反应能够在约 0-150℃ 的温度下进行，优选 0-100℃，如果需要使反应容器冷却，使放热处于控制之下。可以过滤所形成的三乙胺盐溶液，脱除任何固态副产品，滤液可以气提掉溶剂。为了将三乙胺阳离子与所要求的阳离子交换，该叔胺盐可用合适的碱中和，直接形成该盐。该盐的纯化可以这样实现：将粗固体产品再溶解于四氢呋喃中，并使该溶液经过氧化铝短柱来吸收杂质。另外，叔胺盐可以在水溶液中酸化，并用与水不互溶的极性溶剂萃取，回收所要求的酰亚胺酸  $R_fSO_2NHNHXR_h$ ，它可以通过溶剂的蒸发而离析。酰亚胺酸又可以在水中用无机碱 (例如 NaOH、 $K_2CO_3$ 、LiOH、CaO、 $CuCO_3$  或  $Fe(OH)_3$  或有机碱 (通常为胺或季铵的氢氧化物) 中和，给出所要求的金属或铵盐。

对用于合成含氟酰亚胺盐的工艺在如下文献中说明：

1. D. D. Des Marteau 等人，无机化学，1984 年 23 卷，第 3720-3723 页；
2. D. D. Des Marteau 等人，无机化学，1990 年 29 卷，第 2982-2985 页；
3. 加拿大专利 2000142-A；
4. 美国专利 No. 4, 505, 997；和
5. 美国专利 No. 5, 072, 040。

由式 (VI) 表示的分子量范围很宽的聚合物酰亚胺盐，可以由它们相应的由式 (VII) 表示的不饱和烯键的单体的盐，采用本行业已知的标准的自由基聚合技术来制备。这种聚合物盐可以是单体盐的均聚物，或是单体盐与低极性共聚单体例如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、苯乙烯、乙酸乙烯酯或 1,1-二氯乙烯的共聚物。这种盐的聚合可以在无溶剂、有溶剂 (例如丙酮、乙酸乙酯、异丙醇、四氢呋喃或二氯甲烷) 或在这些溶剂的混合物中的条件下进行。可以使用标准的自由基聚合引发剂，例如叔-丁基过氧辛酸酯或 2,2'-偶氮二异丁腈，浓度为 0.5-2.0% (重量)，以所用单体的重量为基准。任选地，如果要降低分子量聚合物盐，可以加入标准的链转移剂例如异辛基硫代乙醇酸盐，

00:09:30

一般为 2-5%，以所用单体的重量为基准。盐聚合也可以在水性介质中进行，采用乳化剂例如月桂基硫酸钠或月桂基苯磺酸钠将单体（一种或多种）分散于水中，并用引发剂例如过硫酸铵或叔丁基氢过氧化物进行聚合。聚合盐的溶液可以干燥至水和溶剂含量很低，然后加入到所要求的基质中，制成电解质。

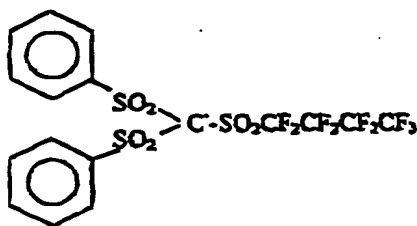
5 或者，在基质存在下，由相应的单体进行聚合，也可以制备聚合的酰亚胺盐。

### 甲基化物的盐

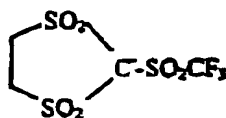
在本发明中用作电池电解质并由上式V化合物表示的甲基化物的盐，采用上述定义酰亚胺的同样定义来定义。下面的定义也尤其适用：

10 式V中的  $R_h$  的定义如上所述。然而，作为芳香基团， $R_h$  优选为取代或未取代的苯基。在此情形下，苯基优选被 1-4 个碳原子的烷基或反应性基团，优选定义如上所述的可聚合基团取代。 $R_h$  可以单独地为定义如上所述可聚合基团。此外，两个  $R_h$  可以连接在一起，形成亚烷基，然后该亚烷基与基团 X 连接，优选地，当 X 为  $SO_2$  时，形成 5 或 6 元环。

15 甲基化物盐的优选实施方式是带有下式的阴离子的化合物：

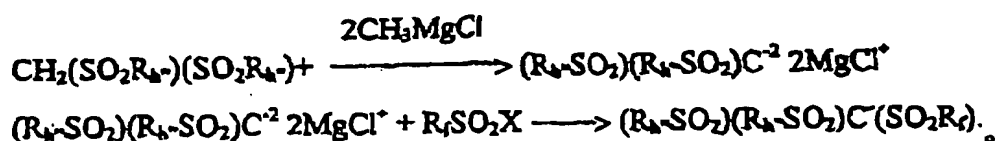


另一个优选的甲基化物盐是带有下式的阴离子的化合物：



20 总的来说，式V的甲基化物盐能够由与用来制备全氟烷基磺酰甲基化物的方法相似的方法制备，这种方法在化学行业是已知的。例如，双-烷基磺酰甲烷或双-芳基磺酰甲烷（例如 1,1-二磺，如  $(C_6H_5SO_2)_2CH_2$ ）能够与两当量的很强的碱（例如氯化甲基镁）反应，而且所形成的双阴离子能够与全氟烷基磺酰卤反应，形成甲基化物阴离子。一个示范性的反应图解如下所示：

00.09.30



如果需要，双磺反应物可以是环状的（例如 1,3-二硫戊环-1,1,3,3-四氧化物）。为了形成烷基羰基取代，双羰基甲烷例如  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{CH}_2$  可以用来代替双磺酰甲烷。通过控制  $\text{R}_\text{B}$  基团相同或不同，它出现在双磺上或双羰基上，就能  
5 够控制甲基化物取代的发生。当使用全氟有机磺酰氟时，为了使反应进行彻底，优选至少约 80℃ 的反应温度是符合要求的。

对用来合成含氟甲基盐和它们的共轭酸的工艺在如下文献中有说明：

1. 美国专利 No. 5,273,840;
2. Turowsky 和 Seppelt, 无机化学, 1988 年 27, 2135-2137; 和
- 10 3. Koshar 和 Mitsch, 有机化学杂志, 1973 年, 38, 3358-63.

全氟烷基磺酰氟用作本发明酰亚胺和甲基化物盐的前体，它可以由所述的本行业中已知的许多方法制备，例如美国专利 No. 3,542,864、5,318,674、3,423,299、3,951,762、3,623,963、2,732,398 和 S. Temple 发表于有机化学杂志 1968 年 33(1),344 的文章和 D. D. DesMarteau 发表于无机化学杂志 1993  
15 年 32, 5007 的文章中有描述。

为了制备全氟有机磺酰氟，根据 Hansen 的美国专利 No. 3,476,753 和 Simons 的美国专利 No. 2,519,983 和 PTR Prentice Hall(纽约)出版的 Milos Hudlicky 编辑的第二版“有机氟化合物化学”第 73-76 页描述的方法，相应的碳氢磺酰氟（例如根据 Hansen 的美国专利 No. 3,476,753 中所述的技术制备）  
20 能够由电化氟化进行全氟化，然后纯化。

#### 电池电解质组合物：

对于一些电池电解质组合物，为了将电池性能达到最大，需要加入其他的导电盐。对于化学电源来说已知的任何常规导电盐一般都可以使用。例如  
25 另外的导电盐可以包括：

选自碱金属、碱土金属、IIB 族金属、IIIB 族金属、过渡金属、稀土金属、铵阳离子例如四烷基铵和三烷基铵、质子的阳离子；和

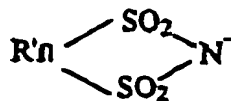
选自  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$  和全氟化阴离子的阴离子，其中全氟化阴离子可以是：式  $\text{R}_{\text{F0}}\text{SO}_3^-$  的全氟化磺酸阴离子，其中  $\text{R}_{\text{F0}}$  是

00:09:30

具有 1-12 个碳原子的全氟烷基，它可以含有直链、支链或环状部分；

式  $(R_{f1}SO_2)(R_{f2}SO_2)N^-$  的全氟化非环状酰亚胺阴离子，其中  $R_{f1}$  和  $R_{f2}$  每个都单独是含有 1-8 个碳原子的全氟烷基，它可以含有直链、支链或环状部分， $R_{f1}$  和  $R_{f2}$  的碳原子总数可高达 12 个；

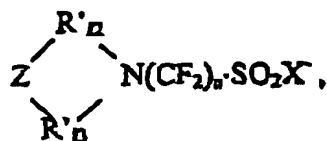
5 下式的全氟化环状酰亚胺阴离子



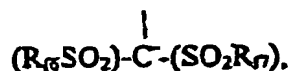
其中  $R'_{f1}$  是 2-4 个碳原子的全氟亚烷基部份，任选可被 1-2 个碳原子的直链或支链全氟烷基取代， $R'_{f1}$  的碳原子总数可达 6 个碳原子。

全氟化的磺酸盐、酰亚胺或甲基化物阴离子，式为  $(R_{f3})(R_{f4})N(CF_2)_nSO_2X^-$

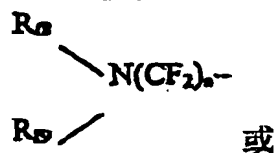
10 或



其中  $R_{f3}$  和  $R_{f4}$  单独为  $-C_nF_{2n+1}$  或  $-(CF_2)_qSO_2X^-$ ，而且  $R'_{f2}$  和  $R'_{f3}$  单独为含有式  $-C_rF_{2r}$  的全氟亚烷基部分，其中  $X^-$  是  $-O^-$ 、 $-N^-SO_2(R_{f5})$  或

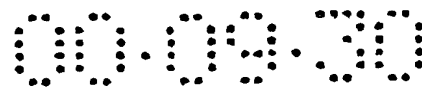


15 其中  $R_{f5}$ 、 $R_{f6}$  和  $R_{f7}$  单独是  $-C_nF_{2n+1}$ 、 $-(CF_2)_4-SO_2-X^-$ 、



其中  $R_{f8}$  和  $R_{f9}$  是单独的 1-8 个碳原子的直链、支链或环状全氟烷基， $R_{f8}$  和  $R_{f9}$  的碳原子总数可高达 12；

20 Z 是  $-CF_2-$ 、 $-O-$ 、 $-N(R_{f10})-$  或  $-SF_4-$ ，其中  $R_{f10}$  为  $-C_nF_{2n+1}$  或  $-(CF_2)_q-SO_2-X^-$ ；而且  $R'_{f4}$  和  $R'_{f5}$  单独为含有式  $-C_rF_{2r}$  的全氟亚烷基部分；

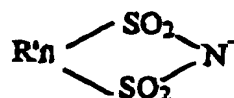


$n'$ 值是1-4,  $m$ 值是1-12, 优选1-8,  $r$ 值是1-4,  $q$ 值是1-4;

式  $(R_{f11} SO_2) C^-(R) (SO_2 R_{f12})$  的双(全氟烷基磺酰基)甲基化物阴离子, 其中  $R_{f11}$  和  $R_{f12}$  单独为含有1-12个碳原子的全氟烷基, 优选1-4个碳原子,  $R$  是 H、Br、Cl、I 和含有1-20个碳原子的烷基、芳基或烷芳基;

5 和式  $C(SO_2 R_{f13}) (SO_2 R_{f14}) (SO_2 R_{f15})$  的三(全氟烷基磺酰基)甲基化物阴离子, 其中  $R_{f13}$ 、 $R_{f14}$  和  $R_{f15}$  单独为含有1-12个碳原子的全氟烷基, 优选1-4个碳原子。

10 优选另外加入的导电盐包括含有锂离子而且含有阴离子的盐, 所述阴离子选自:  $PF_6^-$  阴离子、 $ClO_4^-$  阴离子、 $BF_4^-$  阴离子、式  $R_{f0} SO_3^-$  的全氟化磺酸阴离子, 其中  $R_{f0}$  是含有1-4个碳原子的全氟烷基、式  $(R_{f1} SO_2) (R_{f2} SO_2) N^-$  的全氟化非环状酰亚胺阴离子, 其中  $R_{f1}$  和  $R_{f2}$  每个都单独为含有1-4个碳原子的直链或支链全氟烷基,  $R_{f1}$  和  $R_{f2}$  的碳原子总数高达5, 式



15 的全氟化环状酰亚胺阴离子, 其中  $R'_{f1}$  是2-4个碳原子的全氟亚烷基, 任选被含1-2个碳原子的直链或支链全氟烷基取代,  $R'_{f1}$  的碳原子总数高达6、式  $C(SO_2 R_{f13}) (SO_2 R_{f14}) (SO_2 R_{f15})$  的三(全氟烷基磺酰基)甲基化物阴离子, 其中  $R_{f13}$ 、 $R_{f14}$  和  $R_{f15}$  单独为含有1-4个碳原子的全氟烷基。

20 更优选另外加入的导电盐是六氟磷酸锂、双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂、双(五氟乙烷磺酰基)酰亚胺锂、四氟硼酸锂、过氯酸锂、三氟甲基磺酸锂、三(三氟甲烷磺酰基)甲基化锂或它们的混合物。

为了形成电解质组合物, 导电盐要与基质混合, 使盐至少部分溶解或分散于基质中。盐优选采用这样的浓度, 使电解质溶液的电导率达到或接近其最大值, 尽管也可以采用宽范围内的其他浓度。

25 基质可以是固体、液体、凝胶或液体浸渍的多孔膜形式。对于电池应用来说, 要选择基质, 使它可提供电解质所要求的特定的电导率、粘度、机械强度、活性和稳定性。

用于制备电解质溶液的合适基质可以是液体、聚合物或聚合物与液体的混合物。合适固态基质的例子包括聚合物和共聚物例如聚醚, 象聚(环氧乙烷)、聚酯、聚丙烯酸酯、聚磷腈、聚硅氧烷、聚(环氧丙烷)、氟聚合物(例如



聚(1,1-二氟乙烯))和聚(丙烯腈), 还有在 Armand 等人的美国专利 No. 4, 505, 997 中描述的聚合物和共聚物、及其混合物。聚合物可以以交联或未交联的形式使用并增塑。这种材料通常是干燥的, 即水含量约低于 100ppm, 优选约低于 50ppm。

- 5 在包含高度还原性的电极(例如锂金属)和液体基质的电池中, 液体优选是不含水的、极性的、非质子的有机溶剂。这种液体通常是干燥的, 即水含量约低于 100ppm, 优选约低于 50ppm。合适的非质子液体的例子包括线性醚例如乙醚、二甘醇二甲基醚和 1,2-二甲氧基乙烷; 环醚例如四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、二噁烷、二氧戊环和 4-甲基二氧戊环; 酯例如甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸甲酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸亚丙基酯、碳酸亚乙酯和丁内酯(例如 $\gamma$ -丁内酯); 腈例如乙腈、苯基腈; 硝基化合物例如硝基甲烷或硝基苯; 酰胺例如 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二乙基甲酰胺和 N-甲基吡咯烷酮; 亚砷例如二甲基亚砷、砷例如二甲基砷、四亚甲基砷和其他环丁砷; 噁唑烷酮例如 N-甲基-2-噁唑烷酮及其混合物。在一般的非水、极性、非质子液体介质(例如碳酸亚丙酯)中, 本发明电解质盐在室温下最大电导率通常为 0.1-20 毫姆, 优选大于 1 毫姆。
- 10
- 15

可以采用基质的混合物, 优选地, 有时要调节基质的性能, 以提供最佳性能。总的来说, 要这样选择基质的量, 使盐的总浓度约为 0.1 摩尔(摩尔/升)-2.0 摩尔, 优选约 1 摩尔。优选地, 电解质中的盐浓度约为 0.5-1.5 摩尔。

- 20 本发明的优选化学电源涉及这样一种电池, 它包括至少一个阴极、至少一个阳极、一个分隔件和含有导电盐和非质子溶剂的液体电解质。

- 例如锂电池的电极(即阳极和阴极)通常由金属箔和用导电稀释剂(碳黑或石墨)混合的活性粒子材料组成, 被塑料粘合剂粘结住。一般的粘合剂包括聚四氟乙烯、聚 1,1-二氟乙烯、乙烯-丙烯-二烯(EPDM)三元共聚物和乳化的苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR), 粘合剂可以是交联过的。粘合剂也可以是例如由有机化合物热分解而形成的固态碳基质。金属箔或复合的电极材料通常采用多种方法例如涂布、浇注、冲压或挤出, 施用到张开的金属网或金属箔(优选铝、铜或镍)集流器上。
- 25

- 合适的电池阳极的例子包括锂金属、锂金属合金、钠金属、碳基材料例如石墨、焦炭、碳纤维、沥青、过渡金属氧化物(例如  $\text{LiTi}_5\text{O}_{12}$  和  $\text{LiWO}_2$ )、锂化的氧化锡。在锂离子电池的情形下, 锂可以插入主基材例如碳(即给出锂
- 30



化碳)或含有其他元素(例如硅、硼、氮)的碳合金、导电聚合物或可插入的无机基材(例如  $\text{Li}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ )中。构成阳极的材料可以承载在箔(例如镍和铜)背衬上或压入张开的金属网并与各种其他金属形成合金。

合适的阴极材料的例子包括石墨、无定形碳、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、掺入钴的  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 、 $\text{Ba}_2\text{SmNiO}_5$ 、 $\text{SmMnO}_3$ 、 $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{EuFeO}_3$ 、 $\text{EuFe}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{EuMnO}_3$ 、 $\text{LaNiO}_3$ 、 $\text{La}_2\text{CoO}_4$  和  $\text{LaMnO}_3$ (包括这些材料的带电和未带电形式),和导电聚合物例如聚吡咯、聚硫醚和聚乙烯基二茂铁。在原电池中,阴极可以是氟化的碳(例如  $(\text{CF})_n$ )、 $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ 、硫、聚硫醚和  $\text{O}_2$  或  $\text{SO}_2$  电极。

10 锂电池和大容量电容器通常含有分隔件,防止阴极与阳极之间发生短路。分隔件通常由单层或多层的微孔聚合物片(一般为聚烯烃例如聚乙烯、聚丙烯或其组合物)组成,它具有预定的长度和宽度,和小于 10 密耳(0.025 厘米)的厚度。例如见美国专利 No. 3,351,495(Larsen 等人)、4,539,256(Shipman 等人)、4,731,304(Lundquist 等人)和 5,565,281(Yu 等人)。这些微孔膜中孔的  
15 尺寸为:其直径一般约为 5 微米,就使离子通过来说,是足够大的,但对防止阳极/阴极直接接触,或通过粒子渗透或通过可在电极上形成的枝状结晶而发生的接触来说,是足够小的。

本发明可进一步由下面的实施例说明,但不局限于下面实施例。

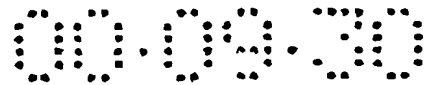
## 20 实施例

### 测试方法

#### 电导率-液体电解质

通常采用由仔细纯化并干燥的成分制成的 1 摩尔(1M)电解质,测量液体电解质的电导率。将 10 毫摩尔电解质盐溶解于 10 毫升的 50/50(体积)的碳酸亚丙酯(PC)/1,2-二甲氧基乙烷(DME)或碳酸亚乙酯(EC)/碳酸二甲酯(DMC)的混合物中,制成 1M 的电解液。将制成的 10 毫升电解液放置于带有电导电池的玻  
25 璃容器内,所述电导电池的 K 等于 1.0/厘米(型号 3403,购自俄亥俄州 Yellow Spring 的 YSI Inc.),它们在使用前都保持于干燥箱内。自始至终,电解液中的水含量都保持于 30ppm 以下,由 Karl Fischer 滴定确定。然后,采用装  
30 有频率响应分析仪(型号 1260,购自马萨诸塞州 Billerica 的 Schlumberger)的 PAR 273 型稳压器/电流计(购自新泽西州普林斯顿的 EG&G Princeton Applied





Research), 测量阻抗响应(毫姆/厘米<sup>2</sup>)。使用 398 型的电化软件(购自 EG&G Princeton Applied Research), 在 100,000-1 赫兹的频率响应范围内, 采用 5-10 毫伏的 AC 信号, 测量每个电池的阻抗响应。然后由阻抗响应计算电导率。

也可以评价 0.2-2.0 摩尔范围内的其他浓度, 来确定最大电导率的浓度。

5

### 再钝化电势

采用通常 Bard 和 Faulkner 所述的技术, 电化方法: 1980 年出版于纽约 John Wiley and Sons 的 Fundamentals and Applications, 第 350-353 页, 将铝用作工作电极, 采用循环伏安法, 测量备用盐的再钝化电势。当铝用于电极中尤其是用作集流器时, 再钝化电势是想要的溶蚀度的优异预示器。

对于每次循环伏安测量, 都采用三电极电池, 其中铝为工作电极、金属锂为参照电极和金属锂为辅助电极。为了制成工作电极, 使用平面电极面积为 0.0 厘米<sup>2</sup> 的 AL 型商业铝电极(购自印地安纳州 West Lafayette 的 Bioanalytical Systems)。进行每次的循环伏安测试之前, 将碳酸二甲酯用作润滑剂, 用 3 微米的氧化铝纸磨光电极, 从铝电极上脱掉本体的金属氧化物层。塞入卢金玻璃毛细管的锂线用作参照电极, 10 厘米<sup>2</sup> 的锂层用作辅助电极。

磨光之后, 三个电极和盛电解液的玻璃试池全都放置于不含氧和水分的干燥箱内, 将三个电极连接到稳压器上, 需评价的每种电解质盐都以 1M 的浓度溶解于 1:1(体积)的碳酸亚乙酯: 碳酸二甲酯的混合物中, 形成测试电解液(含有低于 50ppm 的水, 由 Karl Fischer 滴定确定), 将 10 毫升的每种测试电解液放置于玻璃试池内。以约 1 毫伏/秒的速度自 1 伏直至至少 5 伏(相对于参照电极)进行扫描, 然后逐渐使电势返回至 1 伏, 测量作为伏特电势的函数的电流。钝化电势定义为这样的伏特值: 在该伏特值处, 测得的滞后回线的电流急剧后退至接近向前扫描的早期所测得的电流值(即曲线的拐点)。

25

### 电解质盐的来源和制备

#### HQ-115

Fluorad™HQ-115 三氟甲烷磺酰亚胺锂(购自 3M Co.)用作  $(CF_3SO_2)_2N^-Li^+$ 。

30

#### BETI

00.09.30

(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>Li<sup>+</sup>有时简称为“BETI”，采用美国专利 No. 5, 652, 072 的实施例 3 中所述的步骤来制备。

### 盐 1 苯乙烯基三氟甲基二磺酰亚胺锂



5

将 4.48 克苯乙烯磺酰氯溶解于 35 毫升干燥乙腈和 10 毫升三乙胺的混合物中。将溶液冷却至 0℃，接着向该溶液中缓慢加入 3.30 克三氟甲基磺胺 (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>) 溶解于 35 毫升乙腈中的溶液。所形成的黄色溶液加热至室温，并搅拌 1 小时。在旋转的蒸发器上脱除溶剂，将形成的红色固体溶解于 100 毫升 1M 的 LiOH 水溶液中。脱除溶剂之后，加入 200 毫升乙醚。搅拌形成的悬浮液 1 小时，过滤，脱除醚，给出 5.4 克黄色固体，该固体已证实是所要求的产品。用 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 回流黄色固体，脱除杂质，给出 4.18 克浅黄色粉末 (产率 59%)。该浅黄色粉末的 NMR 的分析产生如下数据：<sup>1</sup>H(CD<sub>3</sub>CN, 400 兆赫兹) δ 7.83(d, J=9.4 赫兹), 7.56(2H, d, J=9.5 赫兹), 6.80(1H, dd, J=17.7, 11.0 赫兹), 5.91(1H, d, J=17.5 赫兹), 5.38(1H, d, J=10.8 赫兹), <sup>19</sup>F(CD<sub>3</sub>CN, 376 兆赫兹) δ -73.26(s)。

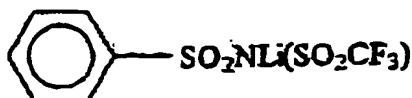
15

### 盐 2 苯乙烯基三氟甲基二磺酰亚胺锂的聚合物

将 4.84 克苯乙烯基三氟甲基二磺酰亚胺锂溶解于 150 毫升去离子水中。加入 100 毫克过硫酸铵，将形成的溶液加热至 80℃ 16 小时。接着脱除溶剂，给出玻璃状聚合物。由差示扫描量热法 (DSC) 确定聚合物的玻璃化转变温度 T<sub>g</sub> 约为 250℃，采用凝胶渗透色谱法 (GPC)，发现重均分子量 (M<sub>w</sub>) 约为 800, 000。

20

### 盐 3 苯基三氟甲基二磺酰亚胺锂



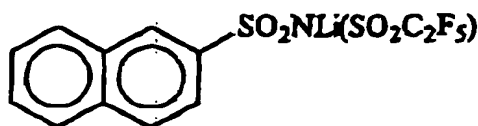
25

采用与上述制备苯乙烯基三氟甲基二磺酰亚胺锂基本相同的步骤制备该磺酰亚胺，不同在于：苯磺酰氯代替了苯乙烯基磺酰氯。NMR: <sup>1</sup>H(CD<sub>3</sub>CN, 400 兆

00.09.30

赫兹) 7.87 (2H, m), 7.50 (3H, m),  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 376 兆赫兹)  $\delta$  -78.21 (3F, s)。

盐 4 萘基五氟乙基二磺酰亚胺



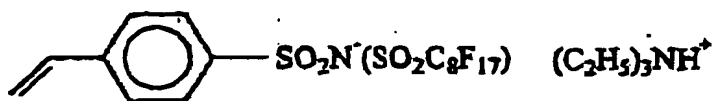
- 5 采用与上述制备盐 1 基本相同的步骤制备该酰亚胺, 不同在于: 萘基磺酰氯代替了苯乙烯基磺酰氯, 而且五氟乙基磺胺代替了三氟甲基磺胺。

盐 5 苯基五氟乙基二磺酰亚胺



- 10 采用与上述制备苯基三氟甲基二磺酰亚胺锂基本相同的步骤制备该酰亚胺, 不同在于: 五氟乙基磺胺  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2\text{NH}_2$  代替了三氟甲基磺胺。样品用硫酸酸化。NMR:  $^1\text{H}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ , 400 兆赫兹) 7.93 (2H, d), 7.67 (1H, m), 7.61 (2H, t),  $^{19}\text{F}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ , 376 兆赫兹) -113.9, -76.0 (3F, s)。

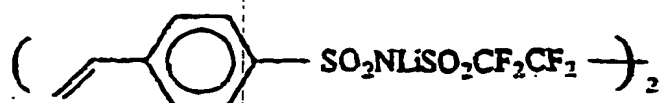
15 盐 6 苯乙烯基全氟辛基二磺酰亚胺三乙铵



- 采用与上述制备苯乙烯基三氟甲基二磺酰亚胺锂基本相同的步骤制备该酰亚胺, 不同在于: 全氟辛基磺胺  $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{NH}_2$  代替了三氟甲基磺胺。没有用  $\text{LiOH}$  进行中和。NMR:  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 400 兆赫兹) 7.81 (2H, d), 7.53 (2H, d), 6.80 (1H, dd), 5.9 (1H, d), 5.38 (1H, d), 3.05 (6H, q), 1.25 (9H, t),  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 376 兆赫兹) -80.3 (3F, s), -112.2 (2F, s), -119.5 (2F, s), -121.0 (6F, m), -121.9 (2F, s), -125.2 (2F, s)。

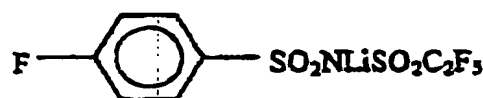
盐 7 苯乙烯基 1,4-全氟亚丁基二磺酰亚胺锂

00.09.30



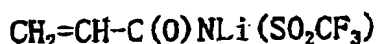
采用与上述制备苯乙烯基三氟甲基二磺酰亚胺锂基本相同的步骤制备该酰亚胺，不同在于：1/2 摩尔量的 1,4-全氟亚丁基二磺胺  $\text{H}_2\text{NSO}_2(\text{CF}_2)_4\text{SO}_2\text{NH}_2$  代替了三氟甲基磺胺。该二磺胺可以用美国专利 No. 2, 732, 398 (Brice 等人) 第 5 6 栏所述方法制备的  $\text{FSO}_2(\text{CF}_2)_4\text{SO}_2\text{F}$  用氨进行酰胺化而制成。NMR:  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 400 兆赫兹) 7.81 (2H, d), 7.46 (2H, d), 6.80 (1H, dd), 5.90 (1H, d), 5.38 (1H, d),  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 376 兆赫兹) -112.2 (2F, br, s), -119. (2F, br, s)。

#### 盐 8 对-氟苯基五氟乙基二磺酰亚胺锂



采用与上述制备苯乙烯基三氟甲基二磺酰亚胺锂 (盐 1) 基本相同的步骤制备该酰亚胺，不同在于：4-氟苯磺酰氯代替了苯乙烯基磺酰氯，而且五氟乙基磺胺代替了三氟甲基磺胺。NMR:  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 400 兆赫兹) 7.89 (2H, m), 7.20 (2H, m),  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 376 兆赫兹) -78.23 (3F, s), -109.1 (1F, m)。

#### 盐 9 (三氟甲基磺酰基) (丙烯酰基) 二-酰亚胺锂



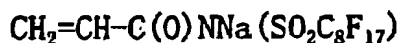
将 74.5 克三氟甲基磺胺溶解于 1000 毫升乙腈中。溶液在冰浴 (0℃) 中于氮气下冷却，搅拌下滴加 54 克丙烯酰氯。接着以相似方式向混合物中加入 202 克三乙胺，该反应在氮气下于 0℃ 下搅拌 2 小时。过滤形成的褐色溶液，用旋转蒸发器自滤液中脱除溶剂，进一步采用真空管道干燥。将干燥的材料溶解于去离子水中，浓度为 30% (重量)，用浓盐酸酸化制成的溶液，使 pH 值为 1。用乙醚萃取制成的酰亚胺酸，并在真空下室温干燥。将该酸溶解于 THF 中制成 5% (重量) 的溶液，来进行锂离子交换，在碳酸锂 (4 当量) 上方搅拌溶液，直至 pH 值达到 7 (48 小时之后)。通过过滤脱除杂质，离析出要求的产品，然后干燥滤液。NMR:  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 400 兆赫兹)  $\delta$ : 6.15 (m, 2H), 5.58 (dd,  $j=8.2, 4.4$ , 1H) ppm,  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 376 兆赫兹)  $\delta$ -78.6 (s) ppm。

00.09.30

## 盐 10 (三氟甲基磺酰基)(丙烯酰)二-酰亚胺锂聚合物

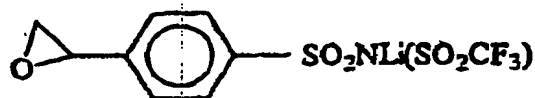
将 4.00 克(三氟甲基磺酰基)(丙烯酰)酰亚胺锂(盐 9)和少量  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$  链转移剂溶解于 20 克四氢呋喃(THF)中。溶液用氮气脱气, 并加入 35 毫克 AIBN(2,2'-偶氮二异丁腈)。将溶液加热至  $60^\circ\text{C}$  19 小时, 完成聚合。干燥的玻璃状聚合物的玻璃化转变温度  $T_g$  约为  $220^\circ\text{C}$  (DSC)。

## 盐 11 (全氟辛基磺酰基)(丙烯酰)酰亚胺钠



采用与上述制备(三氟甲基磺酰基)丙烯酰酰亚胺锂基本相同的步骤制备该酰亚胺, 不同在于: 全氟辛基磺胺代替了三氟甲基磺胺, 而且碳酸钠代替了碳酸锂。NMR:  $^1\text{H}$ ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 400 兆赫兹) 6.13(2H, m), 6.58(2H, dd,  $j=9.8, 1.5$ ),  $^{19}\text{F}$ ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 376 兆赫兹) -80.2(3F, s), -113.0(2F, s), -119.5(2F, s), -121.0(6F, m), -121.9(2F, s), -125.2(2F, s)。

## 盐 12 (1,2-环氧乙基苯基)三氟甲基二磺酰亚胺锂



将 0.3 克苯乙烯基三氟甲基二磺酰亚胺锂溶解于 20 毫升乙醚中, 将形成的溶液冷却至  $0^\circ\text{C}$ 。向溶液中加入 0.50 克间-氯过苯甲酸(MCPBA), 室温搅拌溶液 54 小时。54 小时之后, 一份样品的 NMR 分析显示, 反应约完成 1/2。由此, 加入另份 0.65 克 MCPBA, 使反应混合物通宵搅拌。加入额外的氧化剂之后, 该反应的 NMR 分析显示烯烃氧化成环氧化物的反应完成了。NMR:  $^1\text{H}$ ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 400 兆赫兹)  $\delta$ : 7.82(d, 2H), 7.38(d, 2H), 3.86(m, 1H), 3.06(m, 1H), 2.80(m, 1H) ppm。

## 盐 13 二甲苯二磺酰亚胺



采用与上述制备苯乙烯基三氟甲基二磺酰亚胺锂(盐 1)基本相同的步骤, 使甲苯磺酰氯与甲苯磺胺反应, 制备该酰亚胺。



# 盐 14 辛基三氟甲基二磺酰亚胺锂

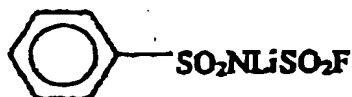


在干燥的 250 毫升圆底烧瓶中于氮气下将 5.8 克三氟甲基磺胺溶解于 40 毫升无水乙腈中，形成溶液。在搅拌下于冰浴中将溶液温度降低至 0℃。用注射器将 10 克 1-辛烷磺酰氯(购自 Aldrich Chem. Co.)加入到溶液中，然后采用加料漏斗滴加 11.9 克三乙胺。在 0℃于氮气下搅拌反应混合物 1 小时，接着在室温下搅拌 20 小时。滤出形成的三乙胺反应产物，接着用旋转蒸发器自暗黄色滤液中脱除溶剂和过量三乙胺。在真空管道上进一步进行干燥。

- 10 在 200 毫升 1M 的氢氧化锂水溶液中搅拌纯化的三乙胺反应产物，进行锂盐的置换。由真空脱除水，并用乙醚自复分解混合物中萃取固态的锂盐。通过蒸发脱除乙醚，并在真空下干燥锂盐。收集所要求的辛基三氟甲基二磺酰亚胺锂约 5.7 克(45%产率)。

- 15 将回收的锂盐溶解于 100 毫升 0.5M LiOH 中进行纯化，接着用 90 毫升 2.5M 硫酸水溶液酸化该水溶液。用二氯甲烷洗涤形成的酸性水溶液，脱除可溶于有机物的杂质。用乙醚从酸性的水相中萃取酸化的酰亚胺，接着通过用 LiOH 中和，再转变回上述的锂盐。

# 盐 15 苯基氟二磺酰亚胺



20

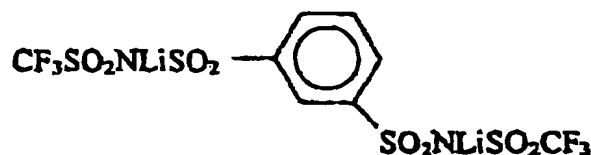
苯磺胺(16.0 克)溶解于干燥的三颈圆底烧瓶中的 50 毫升无水乙腈中。烧瓶装有干冰冷凝器，并置于氮气下。将溶液冷却至 0℃，并滴加三乙胺(30.9 克)。将溶液再次冷却至 0℃，并缓慢鼓泡加入磺酰氟(12.5 克)。使反应进行约 8 小时，这时任何未反应的或过量的磺酰氟都不被蒸发掉。过滤暗褐色的反应产物，并脱除溶剂。

25

将反应产物溶解于 150 毫升 1M 的氢氧化锂水溶液中，进行锂盐转化，并用二氯甲烷洗涤制成的溶液。由真空脱除水，并用乙醚/四氢呋喃(2:1 体积)萃取锂盐。最后，在二氯甲烷上方搅拌盐 24 小时，然后过滤并干燥。

00.09.30

## 盐 16



- 5 采用与上述制备苯乙烯基三氟甲基二磺酰亚胺锂(盐 1)基本相同的步骤,使 1 摩尔的苯 1,3-二磺酰氯与 2 摩尔的三氟甲基磺胺反应,来制备该酰亚胺。

对电解质中盐的评价

实施例 1-7 和对比例 C1-C3

- 10 在实施例 1-7 中,评价了将电解质盐溶解于各种无水溶剂而制备的本发明液体电解质的电导率(毫姆欧/厘米)。使用的溶剂(PC=碳酸亚丙酯; EC=碳酸亚乙酯; DMC=碳酸二甲酯; DME=二甲氧基乙烷)全都是试剂级,而且采用分子筛干燥,使水含量低于 30ppm,溶剂混合物全都是 50/50(体积)。在各种摩尔浓度下对盐进行了评价。

- 15 结果如表 1 所示。同时示出的还有电解质行业内已知的盐的电导率(对比例 C1-C3)。

表 1

实施例	盐	溶剂/混合物	摩尔浓度	电导率(毫姆欧/厘米)
1	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NLiSO}_2\text{CF}_3$ (盐 3)	PC/DME	0.7	5.3
2	$\text{F-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NLiSO}_2\text{CF}_3$ (盐 8)	PC/DME	0.6	5.8
3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NLiSO}_2\text{C}_2\text{F}_5$ (盐 5)	EC/DMC	1.0	3.0
4	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_2\text{NLiSO}_2\text{CF}_3$ (盐 14)	EC/DMC	1.0	2.0
5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NLiSO}_2\text{F}$ (盐 15)	EC/DMC	1.0	4.2
6	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2\text{NLiSO}_2\text{C}_2\text{F}_5$ (盐 4)	EC/DMC	1.0	2.2
7	$\text{C}_6\text{H}_4-1,3-(\text{SO}_2\text{NLiSO}_2\text{CF}_3)_2$ (盐 16)	EC/DMC	0.5	2.9
C1	$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NLiSO}_2\text{CF}_3$ (HQ-115)	PC/DME	1.0	12.0
C2	$\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2\text{NLiSO}_2\text{C}_2\text{F}_5$ (BETI)	EC/DMC	1.0	7.8
C3	$\text{H}_3\text{C-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NLiSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ (盐 13)	EC/DMC	0.4*	1.1



\*盐在溶剂(一种或多种)中微溶

表 1 中的数据表明: 本发明的盐在液体电解质中表现出优良的电导率, 尽管不如它们全氟化的类似物那么高。然而, 它们的电导率和溶解度比非氟化的二甲苯二磺酰亚胺的优秀。

5

实施例 8-13 和对比例 C4-C5

在实施例 8-13 中, 评价了将电解质盐溶解于各种无水溶剂而制备的本发明液体电解质相对于铝电极的再钝化电势(伏特)。使用的溶剂(PC=碳酸亚丙酯; EC=碳酸亚乙酯; DMC=碳酸二甲酯; DME=二甲氧基乙烷)全都是试剂级, 而且采用分子筛干燥, 使水含量低于 30ppm, 溶剂混合物全都是 50/50(体积)。在各种摩尔浓度下对盐进行了评价。结果如表 2 所示。

表 2

实施例	盐	溶剂/ 混合物	摩尔 浓度	再钝化电势 (伏特)
8	$\text{F-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NLiSO}_2\text{CF}_3$ (盐 8)	EC/DMC	1.0	4.0
9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NLiSO}_2\text{C}_2\text{F}_5$ (盐 5)	EC/DMC	1.0	4.6
10	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_2\text{NLiSO}_2\text{CF}_3$ (盐 14)	EC/DMC	1.0	>5
11	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NLiSO}_2\text{F}$ (盐 15)	EC/DMC	1.0	3.35
12	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2\text{NLiSO}_2\text{C}_2\text{F}_5$ (盐 4)	EC/DMC	1.0	4.75
13	$\text{C}_6\text{H}_4-1,3-(\text{SO}_2\text{NLiCF}_3)_2$ (盐 16)	EC/DMC	0.5	>5
C4	$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NLiSO}_2\text{CF}_3$ (HQ-115)	EC/DMC	1.0	3.7
C5	$\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2\text{NLiSO}_2\text{C}_2\text{F}_5$ (BETI)	EC/DMC	1.0	4.4

表 2 中的数据表明: 混合的含氟/碳氢酰亚胺盐相对于铝电极表现出比它们的带有同样长度全氟烷基链的全氟化对应物略高的再钝化电势, 这表示铝集流器的溶蚀较低。

实施例 14

在实施例 14 中, 制成了含有聚合物电解质的电池, 聚合物电解质由苯乙





烯基三氟甲基二磺酰基亚胺锂盐(盐 1)单体与聚环氧乙烷(PEO)的混合物组成, 该混合物的 O:Li 原子比为 10:1。测量了聚合物电解质的物理性能和电池电化性能。

为了制成聚合物电解质, 将 0.0227 摩尔盐 1 溶解于 100 毫升  $\text{CH}_3\text{CN}$  中。

- 5 向该溶液缓慢加入 10 克 PEO(0.227 摩尔, 摩尔重量为 900, 000, 购自威斯康星州 Milwaukee 的 Aldrich Chemical Co.), 制成的混合物在高速食品混合机内混合。获得均匀溶液之后, 将该溶液涂布到聚硅氧烷剥离衬上, 并在真空下于  $110^\circ\text{C}$  干燥 17 小时。制成柔软的橡胶状材料, DSC 扫描显示  $T_g$  约为  $-23^\circ\text{C}$ ,  $T_m$  约为  $53^\circ\text{C}$ , 表明保留有一些 PEO 结晶。
- 10 从衬上取下干燥后的涂层, 并转移到干燥箱内, 在这里从涂层上切下一个圆片, 并在面积为  $5.06 \text{ 厘米}^2$  的两个锂箔圆片之间的台上叠合, 形成一个电池。在  $80^\circ\text{C}$  下对叠合台施加真空 2 分钟。在约 6 磅/英寸<sup>2</sup>(310 托)的力下将该电池放置于完好密封的铝电池容器内, 从干燥箱内取出电池容器进行测试。采用带有 Schlumberger 1260 型频率响应分析仪(购自马萨诸塞州 Billerica
- 15 的 Schlumberger)的 PAR 270 型稳压器/电流计(购自新泽西州普林斯顿的 EG&G Princeton Applied Research)测量电导率。室温下测得的电导率为 0.01 毫姆欧/厘米。

#### 实施例 15

- 20 在实施例 15 中, 重复与实施例 14 相同的步骤, 不同在于苯乙烯基三氟甲基二磺酰亚胺锂聚合物盐(盐 2)代替了酰亚胺单体盐(盐 1), 再次说明, O:Li 原子比设为 10:1。这次, 所形成的橡胶状透明材料表现出比实施例 14 的橡胶状材料更好的力学性能。该材料的 DSC 扫描显示没有 PEO 的  $T_m$ , 说明聚合物酰亚胺盐完全破坏了 PEO 结晶相; 测量的  $T_g$  为  $-5^\circ\text{C}$ 。室温下测得的电导率为
- 25 0.002 毫姆欧/厘米。尽管没有测量该聚合物电解质的阳离子移动数( $t^+$ )(即由阳离子携带的电荷分数), 但期望的是  $t^+$  接近 1(壹), 这是由于缺乏聚阴离子的移动性所致。(为了对比, 在同样的 PEO 中测得的 HQ-115 的  $t^+$  仅为 0.15)。虽然其他的带有不可移动阴离子的聚电解质是已知的, 但相信它们中没有任何一种具有这样的高度游离的阴离子。

30

#### 实施例 16



在实施例 16 中, 重复与实施例 15 相同的实验步骤, 不同在于用 100, 000 摩尔分子量的 PEO(购自 Aldrich Chemical Co.)代替 900, 000 摩尔分子量的 PEO, 再次说明, O:Li 原子比设为 10:1。30℃下测得的电导率为 0.002 毫姆欧/厘米。

5

#### 实施例 17

在实施例 17 中, 重复与实施例 16 相同的实验步骤, 不同在于用苯基三氟甲基二磺酰亚胺锂(盐 3)代替了苯乙烯基三氟甲基二磺酰亚胺锂聚合物盐(盐 2), 再次说明, O:Li 原子比设为 10:1。该材料的 DSC 扫描显示  $T_g$  为 -25℃,  $T_m$  为 54℃。30℃下测得的电导率为 0.031 毫姆欧/厘米。

10

#### 实施例 18

在实施例 18 中, 重复与实施例 15 相同的实验步骤, 不同在于用非结晶的环氧乙烷/亚甲基氧化物共聚物(41, 000 摩尔重量)代替了 PEO, 所述共聚物由 J.R.Craven 等人发表于 Makromol.Chem. Rapid Commun., 7(1986), 81 的文章中所述的步骤制备, 再次说明, O:Li 原子比设为 10:1。30℃下测得的电导率为 0.0086 毫姆欧/厘米。

15

#### 实施例 19

在实施例 19 中, 制成了含有聚合物电解质的电池, 聚合物电解质由三氟甲基磺酰基丙烯酰基二磺酰亚胺锂聚合物盐(盐 10)与聚环氧乙烷(PEO) (900, 000 摩尔重量, 购自 Aldrich Chemical Co.)的混合物组成, 该混合物的 O:Li 原子比为 15:1。测量了聚合物电解质的物理性能和电池的电性能。

20

为了制成聚合物电解质, 将 0.619 克盐 10 的溶液(在 THF 中为 16.7 重量%—见盐 10 的制备)与 3.128 克 10 重量%的 PEO(摩尔重量=900,000, 购自 Aldrich Chemical Co.)在  $CH_3CN$  中的溶液混合。将少量制成的混合物放置于 5 密耳(0.13 毫米)厚的铝箔片上, 将涂布过的箔在真空下于 80℃干燥。干燥过的聚合物电解质涂层是透明橡胶, 表现出比实施例 14 的橡胶状材料更好的力学性能, 取下的涂层的 DSC 扫描显示 PEO 的  $T_m$  为 66℃, 表明聚合物酰亚胺盐没有完全破坏 PEO 结晶相。测得的  $T_g$  为 -42℃。

25

30

接着将涂层放置于带有加热至 90℃压板的压机内, 并压之, 给出约 1.5

00.09.30

密耳(0.04 毫米)厚的透明电解质膜。该膜在真空下于 110℃干燥 17 小时, 然后转移到干燥箱内。将不锈钢电极放置于电解质膜的表面上, 在约 6 磅/英寸<sup>2</sup>(310 托)的力下将该组合件放入完好密封的铝电池容器(5 厘米×6 厘米的矩形)内。然后从干燥箱内取出电池容器, 采用带有 Schlumberger 1260 型频率响应分析仪的 PAR 270 型稳压器/电流计测量电导率。室温下测得的电导率为 0.00067 毫姆欧/厘米, 60℃下为 0.01 毫姆欧/厘米。

#### 实施例 20

在实施例 20 中, 重复与实施例 19 相同的实验步骤, 不同在于用非结晶的环氧乙烷/亚甲基氧化物共聚物(41, 000 摩尔重量, 由上述实施例 18 所述方式制备)代替了 PEO, 再次说明, O:Li 原子比设为 10:1。该聚合物电解质涂层的 DSC 扫描显示  $T_g$  为 -43℃, 没有  $T_m$ 。25℃下测得的电导率为 0.002 毫姆欧/厘米, 60℃下的为 0.031 毫姆欧/厘米。

#### 15 实施例 21

在实施例 21 中, 将苯乙烯基三氟甲基二磺酰亚胺锂聚合物盐(盐 2)与碳酸亚丙酯以 1:1 的比例混合, 制备凝胶电解质。该聚合物电解质的 DSC 扫描显示  $T_g$  为 -75.8℃。如实施例 13 所述制成电池。30℃下测得的电导率为 0.128 毫姆欧/厘米。

20

#### 实施例 22

在实施例 22 中, 将苯乙烯基三氟甲基二磺酰亚胺锂聚合物盐(盐 2)、环氧乙烷/环氧丙烷共聚物(5:1EO/PO 单元(或摩尔), 摩尔重量=1100, 购自 Polysciences Inc.)与碳酸亚丙酯以 1.25/1.64/3.50 的重量比例混合, 制备凝胶电解质。该聚合物电解质的 DSC 扫描显示  $T_g$  为 -64℃。如实施例 13 所述制成电池。26℃下测得的电导率为 0.60 毫姆欧/厘米。